

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034949**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.04.09

(21) Номер заявки
201791368

(22) Дата подачи заявки
2015.12.15

(51) Int. Cl. **B32B 17/10** (2006.01)
C03C 17/00 (2006.01)
C03C 17/36 (2006.01)
H05B 3/84 (2006.01)

(54) **СТЕКЛЯННАЯ ПОДЛОЖКА, ОСНАЩЕННАЯ ПРОВОДЯЩИМИ ПОЛОСКАМИ НА ОСНОВЕ МЕДИ**

(31) **1462758**

(32) **2014.12.18**

(33) **FR**

(43) **2017.10.31**

(86) **PCT/FR2015/053508**

(87) **WO 2016/097579 2016.06.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СЭН-ГОБЭН ГЛАСС ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:
**Рано Симон, Брике Клеман, Берль
Андре (FR)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **FR-A-1544718**
WO-A1-2005068385

(57) Объектом изобретения является остекление, содержащее по меньшей мере один стеклянный лист, оснащенный на одной из сторон электрической сетью, образованной резисторными полосками и коллекторными полосками, при этом по меньшей мере часть стороны содержит по меньшей мере одну полосу, полученную из электропроводящего состава, содержащего серебряную пасту, при этом упомянутая полоска входит в контакт с другой полоской, полученной из электропроводящего состава, содержащего медную пасту, при этом упомянутая другая полоска, полученная из электропроводящего состава, содержащего медную пасту, полностью покрыта защитным слоем эмали.

B1

034949

034949

B1

Изобретение относится к области стеклянных подложек, на которых методом трафаретной печати нанесены проводящие полоски на основе меди. Эти подложки находят свое применение, в частности, в области автомобильной промышленности и более конкретно для стекол с подогревом.

В современных способах трафаретной печати на стекле проводящие нити выполняют из эмали на основе серебра. Эта эмаль содержит по меньшей мере одну смолу, стеклянную фритту, кристаллы, порошки и/или хлопья серебра микрометрического размера и по меньшей мере один растворитель. Она имеет вид пасты определенной вязкости, что позволяет осуществлять трафаретную печать на подложке при помощи трафарета. После нанесения эмаль сушат приблизительно при 150°C, затем подвергают обжигу при температуре от 550 до 700°C в течение времени от 2 до 10 мин. Обожженная эмаль имеет твердую форму. Для обеспечения электрического питания проводящих нитей можно закрепить пайкой контактные клеммы. Этот способ чаще всего является частью способа придания формы стеклу. Как правило, полученные проводящие нити на основе серебра имеют толщину, составляющую от 3 до 30 мкм.

В стеклах с нагревательной сетью методом трафаретной печати на поверхность стеклянных листов наносят ряд узких резисторных полосок (называемых также "дорожками") перед операциями выгибания и/или закалки, чтобы производить обжиг электропроводящего состава во время этих операций придания формы. Электропроводящий состав получают из пастообразной суспензии металлического серебра и фритты (то есть стекла с низкой точкой плавления) в органическом связующем. Эти резисторные полоски заходят на более широкие коллекторные полоски, находящиеся вблизи краев стекла. Эти коллекторные полоски, называемые также шинами, обычно выполняют из состава, идентичного составу резисторных полосок, и наносят одновременно и таким же способом. Затем на этих коллекторных полосках пайкой крепят подводы тока. Изготовителя требуют, чтобы температура этих коллекторов не превышала определенную температуру, что вынуждает предусматривать их достаточно большую ширину, а также достаточную толщину и, следовательно, расходовать большое количество серебра. Однако серебро является достаточно редким и дорогим металлом. В настоящее время его цена за килограмм колеблется около 450 евро, однако иногда она поднимается до 850 евро, например, в 2012 году. При этом стоимость проводящей пасты напрямую связана с ценой на серебро, поскольку оно является основным ингредиентом. Действительно, эмалевая паста на основе серебра содержит 60-88 мас.% серебра. Поэтому предпринимаются попытки ограничить количество серебра, и задачей настоящего изобретения является полная или частичная замена серебра другим, менее дорогим металлом, обладающим хорошими свойствами проводимости. Серебро обладает также способностью выдерживать высокотемпературные обработки. Во время придания стеклу формы пасту обжигают при температуре 550-630°C в случае многослойного стекла и при температуре 610-700°C в случае закаленного стекла. С другой стороны, проводящие нити должны обеспечивать обогрев в течение не менее десяти лет, то есть в течение минимального срока службы транспортного средства, подвергаясь при этом действию коррозии и температурных перепадов, которые могут составлять от -40°C до 105°C. Следовательно, необходимо заменить серебро металлом, который может выдерживать такие же условия.

Медь является дешевым металлом (цена менее 10 евро за килограмм), который обладает отличными качествами проводимости, сравнимыми с серебром, но эти качества не гарантированы во времени, когда она соприкасается с окружающим воздухом. С другой стороны, медь является металлом с практически ничтожными свойствами коррозионной стойкости, когда температура превышает 300°C или когда ее помещают в кислотную или щелочную среду. Если медные пасты используют в области электроники, например, для печатных схем или керамических конденсаторов, их обычно обжигают в инертной и даже восстановительной атмосфере в течение около 20 мин. В автомобильной области или в строительстве, когда используемые стеклянные панели имеют большой размер и требуют специального формования, невозможно использовать печи с контролируемой температурой, в частности, по причине стоимости.

Настоящим изобретением предложено стекло, содержащее электрические проводящие или коллекторные нити на основе меди, выдерживающие высокие температуры и стойкие к коррозии, а также способ изготовления такого стекла.

Заявленное стекло содержит по меньшей мере один стеклянный лист, оснащенный на одной из сторон электрической сетью, образованной резисторными полосками и коллекторными полосками, при этом по меньшей мере часть стороны содержит по меньшей мере одну полосу, полученную из электропроводящего состава, содержащего серебряную пасту, при этом упомянутая полоска входит в контакт с другой полоской, полученной из электропроводящего состава, содержащего медную пасту, при этом упомянутая другая полоска, полученная из электропроводящего состава, содержащего медную пасту, полностью покрыта защитным слоем эмали.

Полоски, содержащие электропроводящий состав на основе медной пасты, покрыты слоем эмали, обеспечивающим защиту от окисления и коррозии. Эмаль является пастой, содержащей стеклянную фритту, возможно, неорганические пигменты и связующую среду, часто на основе смолы и растворителя, обеспечивающего взвешенное состояние присутствующих неорганических частиц и обработку в жидком состоянии. Неорганическим пигментом, применяемым в автомобильной промышленности, является черный пигмент на основе шпинелей хрома-меди, меди, шпинелей меди-марганца и даже шпинелей железа-марганца. Во время обжига эмали связующая среда удаляется, а стеклянная фритта обеспечивает

закрепление на подложке и хорошую механическую прочность эмали. Эмаль, используемая для покрытия электропроводящего состава на основе медной пасты, является эмалью с высоким содержанием стеклянной фритты и, возможно, бесцветной: она содержит более 50 мас.% стеклянной фритты и от 0 до 30% пигмента. Предпочтительно содержание пигмента в этой защитной эмали меньше или равно 15 мас.%. Полоска, которую получают из электропроводящего состава на основе меди, должна быть полностью защищена слоем эмали. При этом должны быть защищены верхние и боковые части этой полоски.

Контакт между двумя проводящими полосками, одна из которых получена из состава на основе медной пасты, а другая из состава на основе серебряной пасты, происходит на концах полоски на основе медной пасты. Действительно, если медная полоска полностью покрыта слоем эмали, она становится электрически недоступной. Необходимо обеспечить по меньшей мере один контакт между медной полоской и серебряной полоской до того, как медная полоска будет полностью покрыта слоем эмали.

Предпочтительно защитный слой эмали покрывает всю медную полоску и часть серебряной полоски.

Согласно варианту выполнения заявленного стекла, чтобы обеспечить хороший контакт между двумя полосками из разного материала, полоску, полученную из электропроводящего состава, содержащего серебряную пасту, частично покрывают полоской, полученной из электропроводящего состава, содержащего медную пасту. Таким образом, защитный слой эмали, который покрывает медную полоску, частично покрывает также серебряную полоску. Зона контакта между медью и серебром оказывается покрытой защитным слоем эмали. Этот вариант выполнения позволяет предохранять медь по всей ее поверхности и скрыть границу раздела между двумя полосками, которая может содержать видимые дефекты, связанные с взаимопроникновением серебра и меди.

Согласно другому варианту выполнения серебряная полоска может частично покрывать медную полоску.

Согласно варианту выполнения заявленного стекла серебряная полоска и/или медная полоска могут быть расположены на слое эмали, нанесенном на стеклянный лист. Таким образом, полоски оказываются полностью скрытыми и невидимыми. Присутствие этого слоя эмали, нанесенного на стеклянный лист, предпочтительно обеспечивает лучшее сцепление полосок, полученных из электропроводящих паст. Состав этого слоя эмали, нанесенного напрямую на стеклянный лист, может быть идентичным или отличным от состава защитного слоя эмали.

Электропроводящий состав, содержащий медную пасту, содержит от 70 до 90 мас.% медного порошка. Предпочтительно содержание стеклянной фритты в этом составе меньше 15 мас.%. Если медная полоска не входит в прямой контакт со стеклянным листом, а нанесена на вышеупомянутый слой эмали, может быть предусмотрено, что электропроводящий состав, содержащий медную пасту, не имеет стеклянной фритты.

Электропроводящий состав, содержащий медную пасту, содержит также от 10 до 20 мас.% связующей среды, которая удаляется во время термических обработок.

Электропроводящий состав, содержащий серебряную пасту, содержит от 70 до 90 мас.% серебряного порошка. Предпочтительно содержание стеклянной фритты в этом составе меньше 15 мас.%.

Значения толщины эти различных слоев измеряют на конечном продукте после сушки и обжига эмали или используемых паст. Толщина медной полоски составляет от 5 до 50 мкм и предпочтительно от 5 до 30 мкм.

Защитный слой эмали, покрывающий полоску, содержащую медную пасту, имеет толщину, измеренную после обжига, составляющую от 5 до 40 мкм и предпочтительно от 10 до 30 мкм.

Часть по меньшей мере одной из сторон заявленного стекла содержит коллекторные полоски и/или резисторные полоски, полученные из электропроводящего состава на основе медной пасты и покрытые защитным слоем эмали.

Предпочтительно резисторные полоски из меди нанесены непосредственно на стеклянный лист и покрыты защитным слоем эмали без пигмента.

Заявленное стекло может быть закаленным стеклом или многослойным стеклом. В случае закаленного стекла сторона стеклянного листа, содержащая электрическую сеть, является внутренней стороной стеклянного листа. В случае многослойного стекла, содержащего по меньшей мере два стеклянных листа, предпочтительно стороны, содержащие электрическую сеть, являются сторонами 2, 3 или 4, если стороной 1 считать наружную сторону транспортного средства.

Объектом настоящего изобретения является также способ изготовления описанного выше стекла. Способ содержит следующие этапы:

наносит слой серебряной пасты по меньшей мере на часть по меньшей мере одной из сторон стеклянного листа для получения полоски,

наносит слой медной пасты для получения другой полоски, при этом этапы нанесения осуществляют таким образом, чтобы иметь между двумя слоями по меньшей мере одну зону контакта, затем наносят защитный слой эмали на весь слой медной пасты, и

обжигают все нанесенные слои при температуре от 550 до 700°C в течение времени от 2 до 10 мин.

Этапы нанесения слоев серебряной пасты и медной пасты можно осуществлять в любом порядке.

Предпочтительно этапы нанесения различных слоев осуществляют посредством трафаретной печати. Трафаретная печать является хорошо известной технологией, в которой используют трафарет, выполненный из ткани, на которой воспроизводят предназначенный для печати рисунок, и шпатель, позволяющий приложить достаточную силу сдвига, чтобы пастообразный состав прошел через ячейки трафарета в отверстия, соответствующие печатному рисунку, и нанести его таким образом на подложку. Трафарет должен иметь отверстие ячейки, совместимое с размером частиц, содержащихся в составах паст. Нити, образующие трафарет, могут быть стальными или полимерными, например, полиэфирными нитями. Число нитей на сантиметр, как правило, колеблется от 34 до 200, и их диаметр колеблется от 27 до 100 мкм.

С учетом гранулометрических и реологических ограничений наносимой пасты можно также предусмотреть этапы нанесения различных слоев при помощи способа цифровой печати. Можно указать, например, струйный метод нанесения эмали, который обеспечивает точное нанесение и позволяет получить разрешение, близкое к разрешению трафаретной печати.

Слои и, в частности, слой на основе медной пасты и/или защитный слой эмали можно также наносить при помощи технологии напыления. Медная полоска оказывается полностью покрытой защитным слоем эмали. Одним из преимуществ изобретения является, в частности, возможность нанесения слоев меди при помощи менее точных методов, чем трафаретная печать или цифровая печать.

Этапы нанесения слоев медной или серебряной пасты можно осуществлять таким образом, чтобы получать печатные рисунки на части стеклянного листа, на котором их осуществляют.

Этап обжига нанесенных слоев осуществляют в атмосфере воздуха. Заявленный способ позволяет отказаться от необходимости термической обработки в контролируемой атмосфере, что потребовало бы специальных печей. Медь, защищенная слоем эмали, не подвергается или почти не подвергается окислению во время этапа обжига.

Заявленный способ может включать в себя этап нанесения слоя эмали на сторону листа до нанесения слоев меди и/или серебра. В этом случае слой эмали содержит одну или несколько стеклянных фритт для обеспечения сцепления со стеклянным листом и непрозрачный пигмент для маскирования проводящих слоев.

Заявленный способ позволяет получить слои меди, стойкость которых сравнима со стойкостью серебра. Во время тестов на старение медные полоски, защищенные слоем эмали, не имели повреждений.

Заявленное стекло можно применять во всех областях, где на стекло наносят серебро с учетом его свойств электропроводности. Часть серебра можно заменить медью. Можно указать, например, сети для борьбы с обледенением для автомобильных стекол: предпочтительно шины выполняют из меди при условии защиты медных полосок слоем эмали. Можно также заменить медным покрытием шины питания нагревательных лобовых стекол, датчиков дождя или антенн.

Заявленное стекло можно применять в различных областях. Например, можно указать нагревательные радиаторы, индукционные пластины, плоские обогреватели или фотогальванические коллекторы.

Заявленное стекло выполнено таким образом, что часть его стороны содержит коллекторные полоски или резисторные полоски, полученные из электропроводящего состава на основе медной пасты и покрытые защитным слоем эмали. Предпочтительно резисторные полоски из меди нанесены напрямую на стеклянный лист и покрыты защитным слоем эмали без пигмента. Действительно, как правило, эти резисторные полоски являются более тонкими, чем проводящие полоски, и из эстетических соображений их лучше покрыть бесцветным слоем эмали.

Объектом настоящего изобретения являются также нагревательные лобовые стекла, антенны, нагревательные радиаторы, индукционные пластины, плоские обогреватели или фотогальванические коллекторы, содержащие описанное выше стекло.

Фиг. 1-4 иллюстрируют изобретение с показом в поперечном разрезе заявленных стекол.

Показанный на фиг. 1 стеклянный лист (1) покрыт серебряной полоской (4) и медной полоской (2). Эти две полоски нанесены непосредственно на стеклянный лист. Сначала наносят серебряную полоску, затем медную полоску таким образом, чтобы полностью закрыть серебряную полоску. Все медную полоску (2) покрывают защитным слоем (3) эмали. Этот слой (3) заходит также на часть серебряной полоски (4) таким образом, чтобы получить зону (6) перекрытия эмалью зоны (7) контакта между серебряной полоской и медной полоской. Эта конфигурация позволяет оставить часть серебряной полоски, не покрытую слоем (3) эмали. Речь идет о зоне (5), которая представляет собой зону пайки контактных клемм. Обычно эти клеммы закрепляют пайкой только на слое серебра. Несмотря на наложение двух слоев, нанесенных методом трафаретной печати (медная полоска и защитная эмаль), зона пайки остается такой же, которую можно найти в обычных электрических сетях, то есть она содержит только полоски, полученные из электропроводящего состава на основе серебряной пасты.

Показанный на фиг. 2 стеклянный лист (1) тоже покрыт серебряной полоской (4) и медной полоской (2), но сначала нанесена медная полоска (2). Затем наносят серебряную полоску (4), которая частично покрывает медную полоску. Часть медной полоски, не покрытую серебряной полоской, покрывают затем защитным слоем эмали.

На фиг. 3 в поперечном разрезе показано стекло, на стороне которого нанесен слой (8) эмали. Мед-

ная (2) и серебряная (4) полосы нанесены в соответствии с конфигурацией, показанной на фиг. 1, непосредственно на слой эмали (8). Защитный слой (3) эмали нанесен на медную полосу, которая оказывается полностью закрытой и не видна в стекле. Зона (5) пайки остается легко доступной и содержит только серебряную полосу (4).

На фиг. 4 в поперечном разрезе показано стекло, на стороне которого нанесен слой (8) эмали, при этом медная и серебряная полосы нанесены в соответствии с конфигурацией, показанной на фиг. 2.

Слой (8) эмали является слоем, который обязательно содержит по меньшей мере одну стеклянную фритту для обеспечения хорошего сцепления со стеклом.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Остекление, содержащее по меньшей мере один стеклянный лист, оснащенный на одной из сторон электрической сетью, образованной резисторными полосками и коллекторными полосками, отличающееся тем, что по меньшей мере часть стороны содержит по меньшей мере одну полосу, полученную из электропроводящего состава, содержащего серебряную пасту, при этом упомянутая полоска входит в контакт с другой полоской, полученной из электропроводящего состава, содержащего медную пасту, при этом упомянутая другая полоска, полученная из электропроводящего состава, содержащего медную пасту, полностью покрыта защитным слоем эмали.

2. Остекление по предыдущему пункту, отличающееся тем, что контакт между медной и серебряной полосками происходит на концах полоски, выполненной из электропроводящего состава, содержащего медную пасту.

3. Остекление по одному из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что медная полоска частично покрывает серебряную полосу.

4. Остекление по одному из пп.1 или 2, отличающееся тем, что серебряная полоска частично покрывает медную полосу.

5. Остекление по одному из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что серебряная полоска и/или медная полоска расположены на слое эмали, нанесенном на стеклянный лист.

6. Остекление по предыдущему пункту, отличающееся тем, что электропроводящий состав на основе меди содержит от 70 до 90 мас.% медного порошка и менее 15 мас.% стеклянной фритты.

7. Остекление по одному из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что толщина медной полоски, измеренная после обжига, составляет от 5 до 50 мкм и предпочтительно от 5 до 30 мкм.

8. Остекление по одному из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что защитный слой эмали, покрывающий медную полосу, имеет толщину, измеренную после обжига, составляющую от 5 до 40 мкм и предпочтительно от 10 до 30 мкм.

9. Остекление по одному из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что часть по меньшей мере одной из сторон содержит коллекторные полоски и/или резисторные полоски, полученные из электропроводящего состава на основе медной пасты и покрытые защитным слоем эмали.

10. Остекление по п.9, отличающееся тем, что резисторные полоски из меди нанесены непосредственно на стеклянный лист и покрыты защитным слоем эмали без пигмента.

11. Остекление по любому из пп.1-10, при этом остекление выполнено в виде нагревательного лобового стекла, имеющего антенну, нагревательного радиатора, индукционной пластины, плоского обогревателя или элемента фотогальванического коллектора.

12. Способ изготовления остекления по одному из предыдущих пунктов, характеризующийся тем, что содержит следующие этапы:

наносит слой серебряной пасты по меньшей мере на одну из сторон стеклянного листа для получения полоски,

наносит слой медной пасты для получения другой полоски, при этом этапы нанесения осуществляют таким образом, чтобы между двумя слоями иметь по меньшей мере одну зону контакта, затем

наносит защитный слой эмали на весь слой медной пасты и

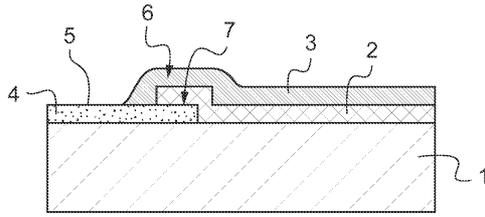
обжигают все нанесенные слои при температуре от 550 до 700°C в течение от 2 до 10 мин.

13. Способ по п.2, отличающийся тем, что этапы нанесения различных слоев осуществляют посредством трафаретной печати.

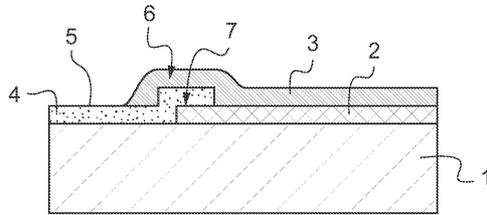
14. Способ по п.12, отличающийся тем, что этапы нанесения различных слоев осуществляют при помощи способа цифровой печати.

15. Способ по одному из пп.12-14, отличающийся тем, что содержит предварительный этап нанесения слоя эмали на сторону стеклянного листа, на которой будут осуществлять этапы нанесения слоев медной и/или серебряной пасты.

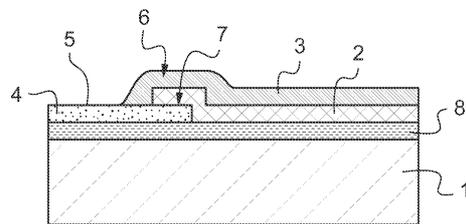
16. Нагревательное лобовое стекло, содержащее остекление по одному из пп.1-10.



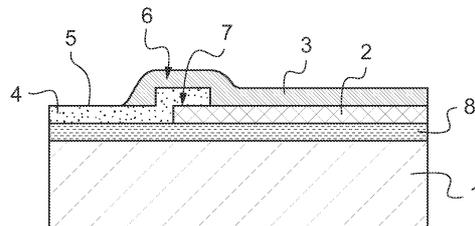
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4